

EPOXY RESIN COMPOSITION, PREPREG USING THE EPOXY RESIN COMPOSITION, AND LAMINATE BOARD USING THE PREPREG

Patent number: JP8012858
Publication date: 1996-01-16
Inventor: HIBINO AKINORI; WATANABE TATSUYA; SAGARA TAKASHI
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD
Classification:
- **International:** C08L63/00; C08G59/30; C08G59/50; C08J5/24
- **European:**
Application number: JP19940145842 19940628
Priority number(s): JP19940145842 19940628

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8012858

PURPOSE: To obtain the subject composition comprising an amino curing agent, a phosphorus-containing compound, and an epoxy resin consisting mainly of a brominated epoxy resin specified in the bromine content, and giving a flame- retardant laminate board excellent in heat resistance and copper migration- resistant characteristic after the absorption of moisture. **CONSTITUTION:** This composition comprises (A) an epoxy resin containing 50wt.% of a brominated epoxy resin having a bromine content of 15-30wt.% [preferably a tetrabromobisphenol A epoxy resin of the formula (m is an integer of 1; n is an integer of >=30; and m/n is 0.5-1.5)], (B) an amine curing agent (e.g. dicyanamide), and (C) a phosphorus-containing compound (e.g. triphenylphosphine) as a curing agent. The content of the component C is 0.2-1.5phr. The composition is preferably prepared by mixing the components A-C with each other and subsequently heating the mixture at 60-120 deg.C for 30-150min, because the heat resistance of the obtained laminate is improved.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-12858

(43)公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 63/00		N L B		
C 08 G 59/30		N H R		
	59/50	N J A		
C 08 J 5/24		C F C		

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平6-145842	(71)出願人	000005832 松下电工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22)出願日	平成6年(1994)6月28日	(72)発明者	日比野 明憲 大阪府門真市大字門真1048番地松下电工株 式会社内
		(72)発明者	渡辺 達也 大阪府門真市大字門真1048番地松下电工株 式会社内
		(72)発明者	相楽 隆 大阪府門真市大字門真1048番地松下电工株 式会社内
		(74)代理人	弁理士 佐藤 成示 (外1名)

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、このエポキシ樹脂組成物を用いたプリプレグ、及びこのプリプレグを用いた積層板

(57)【要約】

【目的】 吸湿後の耐熱性やオーブン耐熱性に優れ、及び、銅マイブレーションの生じ難い、難燃性を有する積層板、並びにこの積層板が得られるエポキシ樹脂組成物、及び、プリプレグを提供する。

【構成】 エポキシ樹脂組成物は、臭素含有量が15～30重量%である臭素化工エポキシ樹脂を50重量%以上含むエポキシ樹脂、アミン硬化剤、及び、リン含有化合物を含有する。プリプレグは、このエポキシ樹脂組成物を基材に含浸し、半硬化した状態にある。積層板はプリプレグを用い、このプリプレグを加熱し、エポキシ樹脂が完全に硬化した状態にある。

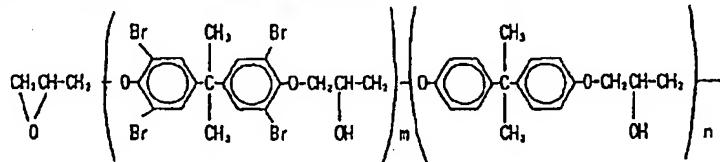
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ①臭素含有量が15～30重量%である臭素化工ボキシ樹脂を50重量%以上含むエポキシ樹脂、
 ②アミン硬化剤、及び、
 ③リン含有化合物を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 ①上記エポキシ樹脂と、上記アミン硬化剤及びリン含有化合物の少なくとも1種以上とを混合後に、加熱したことを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 ①請求項2記載の加熱が温度60～120℃、温度60℃以上が時間30～150分の範囲である*



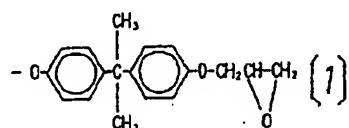
10

*ことを特徴とする請求項2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 ①上記リン含有化合物として、トリフェニルホスフィン、ジフェニルクレジルホスフィン、トリクレジルホスフィン、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニルのうち少なくとも1種以上を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項3いずれか記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 ①上記臭素化工ボキシ樹脂が下記(1)の構造式を有するテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1乃至請求項4いずれか記載のエポキシ樹脂組成物。

【化1】



(m = 1, 2, 3,
 n = 0.1, 2, 3,)

且つ、m/n = 0.5～1.5

【請求項6】 ①上記アミン硬化剤がジシアンジアミド、又はジシアンジアミドの誘導体のうち少なくとも1種以上を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項5いずれか記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 ①請求項1乃至請求項6いずれか記載のエポキシ樹脂組成物を用い、このエポキシ樹脂組成物を基材に含浸し、半硬化した状態にあることを特徴とするプリプレグ。

【請求項8】 ①請求項7記載のプリプレグを用い、このプリプレグを加熱し、エポキシ樹脂が完全に硬化した状態にあることを特徴とする積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエポキシ樹脂組成物、このエポキシ樹脂組成物を用いたプリプレグ、及びこのプリプレグを用いた積層板に関し、この積層板はコンピュータ、電子機器等のプリント配線板に有用なものである。

【0002】

【従来の技術】 プリント配線板に有用な難燃性を有するエポキシ樹脂積層板の材料として用いられるエポキシ樹脂組成物は、樹脂として臭素化工ボキシ樹脂を、硬化剤として、ジシアンジアミド、又は、その誘導体を、硬化促進剤としてイミダゾール類を含有したものが知られている。近年の高密度化に伴い、高耐熱性、及び銅マイブレーションの生じ難い積層板の要求が高まっている。し

30

かし、イミダゾール類を含有したエポキシ樹脂組成物で得られた積層板は、吸湿後の耐熱性及びオーブン耐熱性や耐銅マイブレーション特性が充分に満足する水準に至っていないため、耐熱性、耐銅マイブレーション特性の向上が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の事実に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、吸湿後の耐熱性やオーブン耐熱性に優れ、及び、銅マイブレーションの生じ難い、難燃性を有する積層板、並びにこの積層板が得られるエポキシ樹脂組成物、及び、プリプレグを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の請求項1に係るエポキシ樹脂組成物は、①臭素含有量が15～30重量%である臭素化工ボキシ樹脂を50重量%以上含むエポキシ樹脂、②アミン硬化剤、及び、③リン含有化合物を含有することを特徴とする。

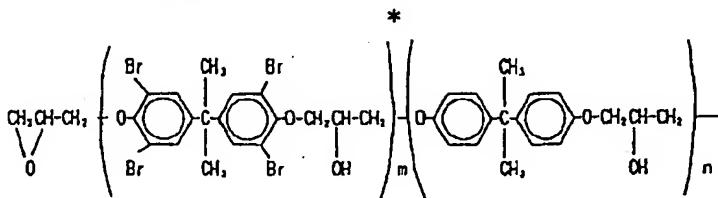
【0005】 本発明の請求項2に係るエポキシ樹脂組成物は、請求項1記載のエポキシ樹脂組成物において、上記エポキシ樹脂と、上記アミン硬化剤及びリン含有化合物の少なくとも1種以上とを混合後に、加熱したことを特徴とする。

【0006】 本発明の請求項3に係るエポキシ樹脂組成物は、請求項2記載のエポキシ樹脂組成物において、上記加熱が温度60～120℃、温度60℃以上が時間3

50

0~150分の範囲であることを特徴とする。

【0007】本発明の請求項4に係るエポキシ樹脂組成物は、請求項1乃至請求項3いずれか記載のエポキシ樹脂組成物において、上記リン含有化合物として、トリフェニルホスフィン、ジフェニルクレジルホスフィン、トリクレジルホスフィン、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニルのうち少なくとも1種以上を含有することを特徴とする。



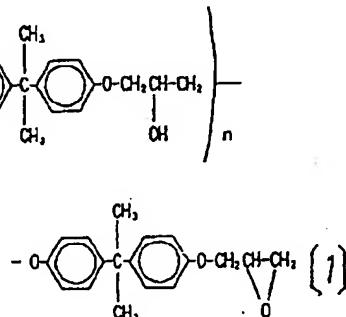
(
m = 1, 2, 3,
n = 0, 1, 2, 3,)

且つ、 $m/n = 0.5 \sim 1.5$)

* 【0008】本発明の請求項5に係るエポキシ樹脂組成物は、請求項1乃至請求項4いずれか記載のエポキシ樹脂組成物において、上記臭素化エポキシ樹脂が下記(1)の構造式を有するテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを特徴とする。

【0009】

【化2】



【0010】本発明の請求項6に係るエポキシ樹脂組成物は、請求項1乃至請求項5いずれか記載のエポキシ樹脂組成物において、上記アミン硬化剤がジシアンジアミド、又はジシアンジアミドの誘導体のうち少なくとも1種以上を含有することを特徴とする。

【0011】本発明の請求項7に係るプリプレグは、請求項1乃至請求項6いずれか記載のエポキシ樹脂組成物を用い、このエポキシ樹脂組成物を基材に含浸し、半硬化した状態にあることを特徴とする。

【0012】本発明の請求項8に係る積層板は、請求項7記載のプリプレグを用い、このプリプレグを加熱し、エポキシ樹脂が完全に硬化した状態にあることを特徴とする。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のエポキシ樹脂組成物を構成するエポキシ樹脂として、臭素含有量が15~30重量%である臭素化エポキシ樹脂を50重量%以上含有する。上記臭素化エポキシ樹脂が50重量%以上含むと、得られる積層板に難燃性が付与される。上記臭素化エポキシ樹脂としては、例えば、テトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、テトラブロムビスフェノールA変性多官能型エポキシ樹脂等が挙げられ、積層板に要求されるガラス転移温度(T_g)等により適宜選択される。なかでも、前記(1)の構造式を有するテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂は、ガラス転移温度(T_g)130~150℃の積層板の作製に際し、工業的に適している。上記エポキシ樹脂としては、上記臭素化エポキシ樹脂と共に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノ

30 一ルAノボラック型エポキシ樹脂、多官能型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂を1種又はそれ以上と併用してもよい。

【0014】本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記エポキシ樹脂と共に、アミン硬化剤、及び、リン含有化合物を含有する。上記アミン硬化剤としては、ジシアンジアミド、芳香族ジアミン等のジシアンジアミドの誘導体等が挙げられる。上記リン含有化合物は硬化促進剤として働くもので、例えば、トリフェニルホスフィン、ジフェニルクレジルホスフィン、トリクレジルホスフィン、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニル等が挙げられる。上記リン含有化合物を硬化促進剤として用いると、得られる積層板の吸湿による劣化を防ぐことができ、吸湿後の耐熱性を良好にし、銅マイブレーションの発生を抑えることができる。上記リン含有化合物の含有量は限定はしないが、0.2~1.5phrが適する。

【0015】本発明のエポキシ樹脂組成物においては、上記エポキシ樹脂と、上記アミン硬化剤及びリン含有化合物の少なくとも1種以上とを混合後に、加熱することが好ましい。この加熱により、エポキシ樹脂と硬化剤、又は、リン含有化合物が均一に混合され、得られる積層板の耐熱性が良好となる。この加熱条件としては、限定はしないが、温度60~120℃、温度60℃以上が時間30~150分の範囲が望ましい。

【0016】上述の如くして、本発明のエポキシ樹脂組成物が得られる。本発明のプリプレグは、上記エポキシ樹脂組成物を基材に含浸し、半硬化して得られる。上記基材としては、特に限定するものではないが、ガラス繊維などの無機材料の方が耐熱性などに優れて好ましい。

【0017】上記プリプレグを1枚又は複数枚重ね、必

要により、外側に銅箔等の金属箔を配し、加熱し、エポキシ樹脂を完全に硬化させると、本発明の積層板が得られる。積層板は樹脂が硬化した絶縁層が単層の積層板に限らず、回路板を内層材とした多層の積層板でもよい。上記内層材の樹脂は限定しないが、上記エポキシ樹脂組成物を用いて作製した回路板が、耐熱性、耐銅マイブレーショング特性がより向上するので、好ましい。この回路板を内層材とする場合は、密着性を良好とするため、プリント配線板の表面に化学処理を施すとよい。この化学処理としては、例えば、ブラックオキサイド処理やブラックオキサイド処理等が挙げられる。

【0018】

【実施例】

実施例1

エポキシ樹脂として、臭素含有量が21重量%であるテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量500、m/n=0.70）を80重量部（以下部と記す）、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量210）を20部、アミン硬化剤としてジシアジアミドを2.5部、リン含有化合物としてトリフェニルホスフィンを0.7部配合し、攪拌してエポキシ樹脂組成物Aを作製した。

【0019】基材として厚さ0.18mmのガラス布（旭シエーベル株式会社製、品名7628）を用い、この基材に上記エポキシ樹脂組成物Aを含浸し、樹脂が半硬化したプリプレグAを得た。このプリプレグAのエポキシ樹脂組成物の含有量は45重量%であった。

【0020】次に上記プリプレグAを8枚重ね、18μmの銅箔を両側に配し、温度170℃、圧力30kg/cm²で90分、加熱加圧して、樹脂を完全に硬化させて、厚さ1.6mmの積層板を得た。

【0021】実施例2

エポキシ樹脂として、実施例1と同様のテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量500）を80部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量210）を20部、アミン硬化剤として芳香族アミン（アミン価=6.3）を16.0部、リン含有化合物としてトリフェニルホスフィンを0.6部配合し、攪拌してエポキシ樹脂組成物Bを作製した。

【0022】基材として厚さ0.18mmのガラス布（旭シエーベル株式会社製、品名7628）を用い、この基材に上記エポキシ樹脂組成物Bを含浸し、樹脂が半硬化したプリプレグBを得た。このプリプレグBのエポキシ樹脂組成物の含有量は45重量%であった。次に実施例1と同様にして樹脂を完全に硬化させて、厚さ1.6mmの積層板を得た。

【0023】実施例3

エポキシ樹脂として、実施例1と同様のテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量500）を100部、アミン硬化剤としてジシアジアミドを

10

20

30

40

50

1.2部、芳香族アミン（アミン価=6.3）を5.0部、リン含有化合物としてトリフェニルホスフィンを0.8部配合し、攪拌してエポキシ樹脂組成物Cを作製した。

【0024】基材として厚さ0.18mmのガラス布（旭シエーベル株式会社製、品名7628）を用い、この基材に上記エポキシ樹脂組成物Cを含浸し、樹脂が半硬化したプリプレグCを得た。このプリプレグCのエポキシ樹脂組成物の含有量は45重量%であった。次に実施例1と同様にして樹脂を完全に硬化させて、厚さ1.6mmの積層板を得た。

【0025】実施例4

エポキシ樹脂として、実施例1と同様のテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量500）を80部、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量200）を20部、アミン硬化剤としてジシアジアミドを2.6部、リン含有化合物としてトリフェニルホスフィンを0.5部配合し、攪拌してエポキシ樹脂組成物Dを作製した。

【0026】基材として厚さ0.18mmのガラス布（旭シエーベル株式会社製、品名7628）を用い、この基材に上記エポキシ樹脂組成物Dを含浸し、樹脂が半硬化したプリプレグDを得た。このプリプレグDのエポキシ樹脂組成物の含有量は45重量%であった。次に実施例1と同様にして樹脂を完全に硬化させて、厚さ1.6mmの積層板を得た。

【0027】実施例5

エポキシ樹脂として、実施例1と同様のテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量500）を80部、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量200）を20部、アミン硬化剤として芳香族アミン（アミン価=6.3）を16.0部、リン含有化合物としてトリフェニルホスフィンを0.2部配合し、攪拌した後に、80℃で100分加熱してエポキシ樹脂組成物Eを作製した。

【0028】基材として厚さ0.18mmのガラス布（旭シエーベル株式会社製、品名7628）を用い、この基材に上記エポキシ樹脂組成物Eを含浸し、樹脂が半硬化したプリプレグEを得た。このプリプレグEのエポキシ樹脂組成物の含有量は45重量%であった。次に実施例1と同様にして樹脂を完全に硬化させて、厚さ1.6mmの積層板を得た。

【0029】実施例6

エポキシ樹脂として、実施例1と同様のテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量500）を80部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量210）を20部、アミン硬化剤としてジシアジアミドを2.5部、リン含有化合物としてトリフェニルホスフィンを0.3部配合し、攪拌した後に、90℃で80分加熱してエポキシ樹脂組成物Fを作製した。

【0030】基材として厚さ0.18mmのガラス布(旭シユエーベル株式会社製、品名7628)を用い、この基材に上記エポキシ樹脂組成物Fを含浸し、樹脂が半硬化したプリプレグFを得た。このプリプレグFのエポキシ樹脂組成物の含有量は4.5重量%であった。次に実施例1と同様にして樹脂を完全に硬化させて、厚さ1.6mmの積層板を得た。

【0031】比較例1

エポキシ樹脂として、実施例1と同様のテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量500)を80部、フェノールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量200)を20部、アミン硬化剤としてジシアソニアミドを2.6部、硬化促進剤として2エチル4メチルイミダゾール(2E4MZと記す)を0.1部配合し、攪拌した後に、80℃で100分加熱してエポキシ樹脂組成物Gを作製した。

【0032】基材として厚さ0.18mmのガラス布(旭シユエーベル株式会社製、品名7628)を用い、この基材に上記エポキシ樹脂組成物Gを含浸し、樹脂が半硬化したプリプレグGを得た。このプリプレグGのエ*

8
*エポキシ樹脂組成物の含有量は4.5重量%であった。次に実施例1と同様にして樹脂を完全に硬化させて、厚さ1.6mmの積層板を得た。

【0033】比較例2

エポキシ樹脂として、実施例1と同様のテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量500)を80部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量210)を20部、アミン硬化剤として芳香族アミン(アミン価=6.3)を16.0部、硬化促進剤として2E4MZを0.1部配合し、攪拌してエポキシ樹脂組成物Hを作製した。

【0034】基材として厚さ0.18mmのガラス布(旭シユエーベル株式会社製、品名7628)を用い、この基材に上記エポキシ樹脂組成物Hを含浸し、樹脂が半硬化したプリプレグHを得た。このプリプレグHのエポキシ樹脂組成物の含有量は4.5重量%であった。次に実施例1と同様にして樹脂を完全に硬化させて、厚さ1.6mmの積層板を得た。

【0035】

【表1】

		(単位:重量部)								
		実施例1、8	実施例2、9	実施例3、10	実施例4、11	実施例5、12	実施例6、13	比較例1、4	比較例2、5	
エポキシ樹脂組成物記号		A	B	C	D	E	F	G	H	
テトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂		80	80	100	80	80	80	80	80	
フェノールノボラック型エポキシ樹脂		---	---	---	20	20	---	20	---	
クレゾールノボラック型エポキシ樹脂		20	20	---	---	---	20	---	20	
ジシアソニアミド		2.5	---	1.2	2.6	---	2.5	2.6	---	
芳香族ジアミン		---	16	5	---	16	---	---	16	
トリフェニルホスフィン		0.7	0.6	0.8	0.5	0.2	0.3	---	---	
2E4MZ		---	---	---	---	---	---	0.1	0.1	
加熱条件	温度	---	---	---	---	80℃	90℃	80℃	---	
	時間	---	---	---	---	100分	80分	100分	---	

【0036】実施例7

エポキシ樹脂として、臭素含有量が20重量%であるテトラブロムビスフェノールA変性3官能型エポキシ樹脂(エポキシ当量400)を85部、ビスフェノールA型

エポキシ樹脂(エポキシ当量180)を15部、アミン硬化剤としてジシアソニアミドを2.2部、リン含有化合物としてトリフェニルホスフィンを0.5部配合し、攪拌してエポキシ樹脂組成物Jを作製した。

【0037】基材として厚さ0.18mmのガラス布(旭シエーベル株式会社製、品名7628)を用い、この基材に上記エポキシ樹脂組成物Jを含浸し、樹脂が半硬化したプリプレグJを得た。このプリプレグJのエポキシ樹脂組成物の含有量は45重量%であった。次に実施例1と同様にして樹脂を完全に硬化させて、厚さ1.6mmの積層板を得た。

【0038】比較例3

エポキシ樹脂として、実施例7と同様のテトラブロムビスフェノールA変性3官能型エポキシ樹脂(エポキシ当量400)を8.5部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量180)を1.5部、アミン硬化剤としてジシアンジアミドを2.2部、硬化促進剤として2メチルイミダゾール(2MZと記す)を0.07部配合し、攪拌してエポキシ樹脂組成物Kを作製した。

【0039】基材として厚さ0.18mmのガラス布(旭シエーベル株式会社製、品名7628)を用い、この基材に上記エポキシ樹脂組成物Kを含浸し、樹脂が半硬化したプリプレグKを得た。このプリプレグKのエポキシ樹脂組成物の含有量は45重量%であった。次に実施例1と同様にして樹脂を完全に硬化させて、厚さ1.6mmの積層板を得た。

【0040】

【表2】

配合量		(単位:重量部)	
エポキシ樹脂組成物 記号	実施例7、14		比較例3、6
	J	K	
テトラブロムビスフェノールA変性3官能型エポキシ樹脂	8.5	8.5	
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	1.5	1.5	
ジシアンジアミド	2.2	2.2	
トリフェニルホスフィン	0.5	-----	
2MZ	-----	0.07	
加熱条件	温度	-----	-----
	時間	-----	-----

【0041】得られた実施例1~7、及び比較例1~3の積層板の吸湿後の耐熱性、オープン耐熱性、耐銅マイプレーション特性、及び、難燃性を評価した。

【0042】吸湿後の耐熱性の測定は、銅箔を除去したサイズ50×50mmの試料10枚を、温度60℃、相対湿度90%で144時間保管した後に、温度260℃の半田に30秒間浸漬した。半田浸漬した後に外観を目視観察し、ふくれの発生した試料は不合格とした。不合格の枚数を測定した。

【0043】オープン耐熱性はサイズ50×50mmの試料を、所定温度のオープンに30分間保持し、ふくれが発生しなかった温度で判定した。

【0044】耐銅マイプレーション特性は、積層板の片面側に試験回路を形成した。試験回路として、回路長さ100mm、回路幅150μm、回路間隔150μmの櫛型の回路を形成した。測定は、温度125℃、相対湿度85%霧囲気中で電圧DC48Vを連続して印加し、2000時間まで測定した。絶縁抵抗値が10⁵Ω以下となるまでの時間で判定した。

【0045】難燃性は、ULの試験方法に基づいて10個の消炎時間を測定し、9.4V-0(平均5秒以下、最大10秒以下)の基準で合否を判定した。

【0046】結果は表3に示すとおり。実施例はいずれも難燃性は9.4V-0が合格であり、吸湿後の耐熱性はふくれが発生せず、オープン耐熱性、及び、耐銅マイプレーション特性は比較例より優れていた。

【0047】

【表3】

	吸退後の耐熱性不良数 (n=10)	オープン耐熱性	耐鋼マイブレーショントリ	難燃性 94V-O
実施例1	0個	250℃	2000時間OK	合格
実施例2	0個	250℃	2000時間OK	合格
実施例3	0個	250℃	1920時間	合格
実施例4	0個	255℃	2000時間OK	合格
実施例5	0個	260℃	2000時間OK	合格
実施例6	0個	255℃	2000時間OK	合格
実施例7	0個	265℃	2000時間OK	合格
比較例1	7個	245℃	800時間	合格
比較例2	5個	245℃	1150時間	合格
比較例3	5個	245℃	1200時間	合格

【0048】実施例8

多層の積層板を次のようにして作製した。内層材として、実施例1と同様のプリプレグAを4枚重ね、35μmの銅箔を両側に配し、温度170℃、圧力30kg/cm²で60分、加熱加圧して、樹脂を完全に硬化させて、厚さ0.8mmの積層板を得た後に、所定の回路を形成し内層用回路板を得た。この内層用回路板の表面はブラックオキサイド処理を施した。

【0049】プリプレグaとして、実施例1と同様のエポキシ樹脂組成物Aを、厚さ0.1mmのガラス布(旭シューベル株式会社製、品名216)に含浸し、樹脂が半硬化させた。このプリプレグaのエポキシ樹脂組成物の含有量は55重量%であった。

【0050】上記内層材の上下にこのプリプレグaを3枚づつ重ね、最外層に18μmの銅箔を配し、温度170℃、圧力30kg/cm²で90分、加熱加圧して、樹脂を完全に硬化させて、4層の積層板を得た。

【0051】実施例9

実施例8のプリプレグAに代わり実施例2に用いたプリプレグBを、且つ、実施例8のエポキシ樹脂組成物Aに代わり実施例2に用いたエポキシ樹脂組成物Bを用いた以外は実施例8と同様にして、4層の積層板を得た。

【0052】実施例10

実施例8のプリプレグAに代わり実施例3に用いたプリプレグCを、且つ、実施例8のエポキシ樹脂組成物Aに

代わり実施例3に用いたエポキシ樹脂組成物Cを用いた以外は実施例8と同様にして、4層の積層板を得た。

【0053】実施例11

実施例8のプリプレグAに代わり実施例4に用いたプリプレグDを、且つ、実施例8のエポキシ樹脂組成物Aに代わり実施例4に用いたエポキシ樹脂組成物Dを用いた以外は実施例8と同様にして、4層の積層板を得た。

【0054】実施例12

実施例8のプリプレグAに代わり実施例5に用いたプリプレグEを、且つ、実施例8のエポキシ樹脂組成物Aに代わり実施例5に用いたエポキシ樹脂組成物Eを用いた以外は実施例8と同様にして、4層の積層板を得た。

【0055】実施例13

実施例8のプリプレグAに代わり実施例6に用いたプリプレグFを、且つ、実施例8のエポキシ樹脂組成物Aに代わり実施例6に用いたエポキシ樹脂組成物Fを用いた以外は実施例8と同様にして、4層の積層板を得た。

【0056】実施例14

実施例8のプリプレグAに代わり実施例7に用いたプリプレグJを、且つ、実施例8のエポキシ樹脂組成物Jに代わり実施例7に用いたエポキシ樹脂組成物Jを用いた以外は実施例8と同様にして、4層の積層板を得た。

【0057】比較例4

実施例8のプリプレグAに代わり比較例1に用いたプリプレグGを、且つ、実施例8のエポキシ樹脂組成物Aに

代わり比較例1に用いたエポキシ樹脂組成物Gを用いた以外は実施例8と同様にして、4層の積層板を得た。

【0058】比較例5

実施例8のプリプレグAに代わり比較例2に用いたプリプレグHを、且つ、実施例8のエポキシ樹脂組成物Aに代わり比較例2に用いたエポキシ樹脂組成物Hを用いた以外は実施例8と同様にして、4層の積層板を得た。

【0059】比較例6

実施例8のプリプレグAに代わり比較例3に用いたプリプレグKを、且つ、実施例8のエポキシ樹脂組成物Aに代わり比較例3に用いたエポキシ樹脂組成物Kを用いた以外は実施例8と同様にして、4層の積層板を得た。

【0060】得られた実施例8～14、及び比較例3～6の4層の積層板の吸湿後の耐熱性、オープン耐熱性、耐銅マイプレーション特性、及び、難燃性を上述と同様に評価した。

【0061】なお、吸湿後の耐熱性の測定は、最外層の銅箔を除去したサイズ50×50mmの試料10枚を用い、上述と同様の条件で評価した。上記耐銅マイプレーション特性は、4層の積層板の最外層の銅箔面の片方に上述と同様の試験回路を形成した。上記難燃性の試料は、内層材に回路が形成されていない個所で作製した。

【0062】結果は表4に示すとおり。実施例はいずれも難燃性は94V-0が合格であり、吸湿後の耐熱性はふくれが発生せず、オープン耐熱性、及び、耐銅マイプレーション特性は比較例より優れていた。

【0063】

【表4】

	吸湿後の耐熱性不良数 (n=10)	オープン耐熱性	耐銅マイプレーション特性	難燃性 94V-0
実施例8	0個	250℃	2000時間OK	合格
実施例9	0個	250℃	2000時間OK	合格
実施例10	0個	250℃	1880時間	合格
実施例11	0個	255℃	2000時間OK	合格
実施例12	0個	260℃	2000時間OK	合格
実施例13	0個	255℃	2000時間OK	合格
実施例14	0個	265℃	2000時間OK	合格
比較例4	10個	245℃	850時間	合格
比較例5	8個	245℃	1000時間	合格
比較例6	7個	245℃	1100時間	合格

【0064】

【発明の効果】本発明の請求項1乃至請求項6いずれか記載のエポキシ樹脂組成物は、臭素化工エポキシ樹脂を50重量%以上含むエポキシ樹脂、アミン硬化剤、及び、リン含有化合物を含有するので、このエポキシ樹脂組成物を用いると、難燃性を有すると共に、吸湿後の耐熱性やオープン耐熱性に優れ、銅マイプレーションの生じ難い積層板が得られる。

【0065】また、本発明の請求項2に係るエポキシ樹脂組成物は、特に、エポキシ樹脂と、上記アミン硬化剤及びリン含有化合物の少なくとも1種以上とを混合後に、加熱するので、エポキシ樹脂と硬化剤、又は、リン含有化合物が均一に混合され、得られる積層板の耐熱性が良好となる。

【0066】本発明の請求項7に係るプリプレグは、上記エポキシ樹脂組成物を用いるので、吸湿後の耐熱性やオープン耐熱性に優れ、及び、銅マイプレーションの生じ難い、難燃性を有する積層板を得ることができる。

【0067】本発明の請求項8に係る積層板は、上記プリプレグを用いるので、難燃性を有し、吸湿後の耐熱性やオープン耐熱性に優れ、及び、銅マイプレーションの生じ難い。本発明の積層板は、特に、多層のプリント配線板に有用である。